Zur Kenntnis der aromatischen Sulfide, Sulfoxyde und Sulfone.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUDD.BAT.
BIBL.

von

Fritz Schäfer

aus

Ludwigshafen a. Rhein.

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1912.

Dekan:

Geheimrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:

Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0139

I. Theoretischer Teil.

In neuester Zeit haben sich verschiedene Autoren mit der Einwirkung von Halogenen auf organische Sulfide beschäftigt. So hat vor allem Zincke[1] unter anderem aus Phenylen-1,4-dimethylsulfid das Tetrabromid

$$CH_3 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$$

und auch das Tetrajodid

$$CH_3 \cdot SJ_2 \cdot C_6H_4 \cdot SJ_2 \cdot CH_3$$

hergestellt und das Acetylthioanisidin in das Dibromid

$$CH_3 \cdot CO \cdot NHC_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$$

verwandelt.

In ähnlicher Weise gelang es Fromm und Raiziss[2], das Ditolyldithioäthan in das Tetrabromid

$$CH_3C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_4CH_3,$$

das Dijodid

$$CH_3C_6H_4 \cdot SJ_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4CH_3$$

und Tetrajodid

$$CH_3C_6H_4 \cdot SJ_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot SJ_2 \cdot C_6H_4CH_3$$

überzuführen und in analoger Weise aus dem Dibenzylsulfid das Dibromid

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SBr_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

herzustellen.

Sämtlichen Forschern machte es keine Schwierigkeiten, aus den Dibromiden durch Behandlung mit

[1] Ber. **42**, 2721 (1909); Ber. **42**, 3362 (1909).

[2] Lieb. Ann. **374**, 90.

Wasser die entsprechenden Sulfoxyde neben Bromwasserstoff zu isolieren und umgekehrt aus den Sulfoxyden durch gasförmigen Bromwasserstoff die Dibromide wieder zu erhalten.

Auf Veranlassung von Herrn Professor E. Fromm wurden in vorliegender Arbeit die Untersuchungen über die Einwirkung von Halogen an verschiedenen Stoffen fortgesetzt. So diente zunächst als Ausgangsmaterial das Dibenzyldithioäthan, das bereits von Benzinger[1] beschrieben worden ist.

Es gelang, das Dibenzyldithioäthan in das Dibenzyldithioäthantetrabromid

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SBr_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot SBr_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$,

in das Dibenzyldithioäthantetrajodid

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SJ_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot SJ_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

und schließlich sogar in das Dibenzyldithioäthantetrachlorid

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SCl_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot SCl_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

überzuführen.

Ebenso konnte das Tetrabromid und das Tetrachlorid durch Schütteln mit Wasser in das Dibenzyldisulfoxyäthan

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

und dieses durch Behandeln mit Bromwasserstoff wieder in das Tetrabromid zurückverwandelt werden.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Dibenzyldisulfoxyäthan wurde ein Produkt erhalten

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S(OH)Cl \cdot CH_2CH_2 \cdot S(OH)Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

analog der Verbindung

$(CH_3)_2SO \cdot HNO_3$,

die Saytzeff[2] bei der Behandlung von Dimethylsulfid mit Salpetersäure isolieren konnte.

[1] Dissertation Freiburg 1910.

[2] Lieb. Ann. 144, 145 (1867).

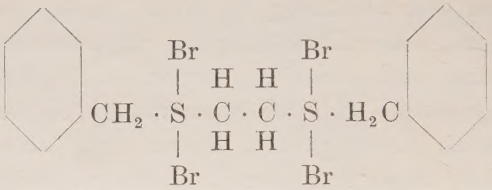
An dieser Stelle mag noch erwähnt werden, daß bei all diesen und den folgenden Versuchen ganz besondere Sorgfalt auf das Lösungsmittel, in dem gearbeitet werden sollte, verwandt werden mußte. In den folgenden experimentellen Teilen sind die Lösungsmittel, aus denen die betreffenden Halogenide leicht ausfallen, jeweilig angegeben.

In dem ersten Teil der vorliegenden Arbeit konnten nun die Beobachtungen der oben angeführten Forscher durchaus bestätigt werden. Es zeigte sich, daß das Tetrajodid sehr beständig, das Tetrachlorid, wie zu erwarten war, sehr unbeständig ist, während das Tetrabromid eine mittlere Stellung einnimmt. Deshalb ist es auch begreiflich, daß die Umwandlung in Disulfoxyäthan durch Schütteln mit Wasser beim Tetrachlorid sehr rasch, beim Tetrabromid leicht und beim Tetrajodid überhaupt nicht erfolgt.

Ferner konnte die Beobachtung, daß alle diejenigen Sulfide, welche wenigstens einseitig eine CH_2-Gruppe oder CH_3-Gruppe enthalten, Dibromide, Dijodide und Dichloride bilden, bestätigt werden, desgleichen, daß alle diejenigen Sulfoxyde leicht mit Säuren reagieren, welche der oben angegebenen Bedingung entsprechen.

II. Experimenteller Teil.

Dibenzyldithioäthantetrabromid.



Das zu den folgenden Versuchen benötigte Dibenzyldithioäthan wurde nach den Angaben von Benzinger[1] hergestellt.

0,3 g Dibenzyldithioäthan wurden in einem trockenen Reagenzglase in wenig Chloroform gelöst und in eine Kältemischung gestellt. Hierzu wurden 0,12 ccm Brom, die ebenfalls in wenig Chloroform gelöst waren, langsam zugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich beim Umrühren und Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe ein kristallisierter, orangeroter Niederschlag ab, der sofort scharf abgesaugt und mit Chloroform ausgewaschen wurde. Darauf wurde er auf einem Tonteller fest abgepreßt und getrocknet, um dann sofort analysiert zu werden. Läßt man das Tetrabromid nämlich einige Zeit an der Luft liegen, so verwandelt es sich allmählich unter Abgabe von Bromwasserstoff in ein weißes Pulver. In geschlossenem Gefäß geht diese Umwandlung zwar auch, jedoch viel langsamer vor sich.

[1] Freiburg. Dissertation 1910.

In diesem Falle entsteht aus dem festen Tetrabromid zunächst ein braunrotes Öl, dann ein rosaroter Brei, darauf das schon erwähnte weiße Pulver. Umkristallisieren läßt sich das Tetrabromid nicht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 84°.

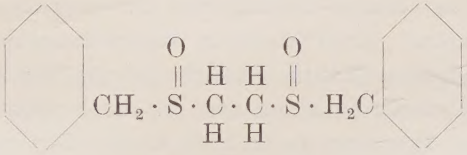
$C_{16}H_{18}S_2Br_4$. Mol.-Gew. 594.

I. Br, S: 0,1662 g Sbst. II. Br, S: 0,2635 g Sbst.
AgBr = 0,2140 g AgBr = 0,3334 g
$BaSO_4$ = 0,1334 g. $BaSO_4$ = 0,2124 g.

Berechnet:	Gefunden:	
Br = 53,85 %	I. Br = 54,79 %	II. Br = 53,84 %
S = 10,8 %	S = 11,02 %.	S = 11,05 %.

Ein Versuch, bei Anwendung der berechneten Menge Brom zu dem Dibromid zu gelangen, hatte keinen Erfolg. Es bildete sich Tetrabromid neben unverändertem Dibenzyldithioäthan.

Überführung von Dibenzyldithioäthantetrabromid in Dibenzyldisulfoxyäthan.



Vom Dibenzyldithioäthantetrabromid wurde oben gesagt, daß es sich an der Luft allmählich unter Abgabe von Bromwasserstoff in ein weißes Pulver verwandelt. Diese Umsetzung läßt sich rascher bewirken, wenn man eine beliebige Menge Tetrabromid mit etwa dem 10 fachen Volumen Wasser unter gelindem Erwärmen öfters umschüttelt. Nach kurzer Zeit ist die orangerote Kristallmasse in ein vollständig farbloses Produkt über-

gegangen. Man läßt erkalten und filtriert ab. Im Filtrat läßt sich Bromwasserstoff nachweisen. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig erhält man das auf diese Weise gebildete Disulfoxyäthan rein in Form schneeweißer Blättchen vom Schmelzpunkt 198°.

Benzinger gibt für das Disulfoxyäthan den gleichen Schmelzpunkt an.

$C_{16}H_{18}S_2O_2$. Mol.-Gew. 306.

S: Sbst. 0,1262 g. $BaSO_4$ = 0,1946 g.

Berechnet:	Gefunden:
S = 20,9 %.	S = 21,17 %.

Überführung des Dibenzyldisulfoxyäthans in das Dibenzyldithioäthantetrabromid.

Diese Reaktion verläuft ebenso glatt wie die oben beschriebene. 1 g Dibenzyldisulfoxyäthan wird in einem Erlenmeyerkölbchen in 4 ccm Chloroform suspendiert. In diese Lösung wird unter Eiskühlung durch ein weites Einleitungsrohr ein ziemlich kräftiger, trockener, bromfreier Strom Bromwasserstoffgas eingeleitet. Nach kurzer Zeit färbt sich die Suspension blaßgelblich und wird hierauf bei völliger Lösung des Disulfoxyäthans vollständig klar. Nach weiterer Einwirkung des Bromwasserstoffgases fällt im Verlauf von ungefähr 5 Minuten ein rotgelber Niederschlag aus, der rasch abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet wird. Er erwies sich durch den Schmelzpunkt, der bei 84° lag, und durch die Analyse als Dibenzyldithioäthantetrabromid.

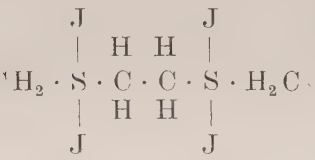
C, H: Sbst. 0,1468 g

CO_2 = 0,1755 g

H_2O = 0,0420 g.

Berechnet:	Gefunden:
C = 32,32 %	C = 32,6 %
H = 3,03 %.	H = 3,17 %.

Dibenzyldithioäthantetrajodid.



Das Dibenzyldithioäthantetrajodid kann man auf zwei Arten darstellen:

1 g Dibenzyldithioäthan wird in 3 ccm Chloroform gelöst und in Eis gekühlt. Darauf werden 2 g Jod in so viel Chloroform gelöst, daß sie gerade in der Kälte noch in Lösung bleiben, und dann langsam unter guter Kühlung zu dem Dithioäthan gegeben. Es scheidet sich sofort ein schön kristallisierter rotbrauner Niederschlag ab.

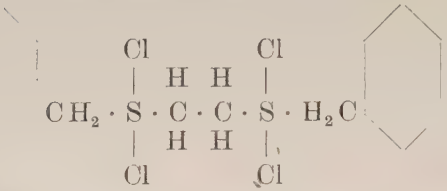
Eine bessere Ausbeute liefert die zweite Methode: Das Dithioäthan wird in wenig Eisessig gelöst, ebenso die entsprechende Menge Jod. Nun werden beide Lösungen heiß zusammengegossen und einige Zeit im Kochen erhalten. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich das Tetrajodid in reichlichen, jedoch weniger schönen Kristallen als im ersteren Falle ab. Das Tetrajodid ist viel beständiger als das Tetrabromid und läßt sich aus Alkohol oder Eisessig umkristallisieren. Man erhält so prächtig glänzende, weinrote Nadeln vom Schmelzpunkt 94°, die bei längerem Liegen an der Luft ihren Glanz verlieren. Leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton.

$C_{16}H_{18}S_2J_4$. Mol.-Gew.: 781,5.

J, S: Subst. 0,1566 g. $AgJ = 0{,}1881$ g.
$BaSO_4 = 0{,}0962$ g.

Berechnet:	Gefunden:
J = 64,93 %	J = 64,9 %
S = 8,2 %.	S = 8,43 %.

Dibenzyldithioäthantetrachlorid.



Dibenzyldithioäthan wurde in wenig Petroläther gelöst und in Eis gestellt. In diese Lösung wurde Chlorgas, das vorher zwecks Trocknung und guter Abkühlung eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte und in Eis stehende Waschflasche und darauf ein ebenfalls in Eis stehendes U-förmig gebogenes Rohr durchstrich, in gleichmäßigem Strome eingeleitet. Sogleich fiel das Tetrachlorid als weiße Kristallmasse aus. Es ist äußerst unbeständig und gibt an der Luft Chlorwasserstoff ab. Wegen seiner zu großen Zersetzlichkeit konnte das Tetrachlorid nicht durch eine Bestimmung nach Carius oder Dennstedt analysiert werden. Es wurde deshalb der folgende Weg eingeschlagen:

Analyse:

Der weiße Niederschlag wurde rasch auf einem kalt gehaltenen Büchnertrichter abgenutscht, in ein Becherglas mit destilliertem Wasser gebracht und verkocht. Das gebildete Disulfoxyäthan wurde quantitativ abfiltriert, getrocknet und gewogen. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure wurde es durch den Schmelzpunkt 198° als Disulfoxyäthan identifiziert. Aus dem Filtrat wurde jetzt die Salzsäure mit Silbernitrat ausgefällt, das Chlorsilber abfiltriert und nach dem Auswaschen mit Wasser und darauf mit Chloroform ebenfalls zur Wägung gebracht. Da sich das Dibenzyldisulfoxyäthan zum Teil in Wasser löst, erwies es sich als nötig, sowohl, wie schon erwähnt, das Chlorsilber mit

Chloroform zu behandeln als auch dessen Filtrat mit Chloroform auszuschütteln, um gelöstes Disulfoxyäthan aufzunehmen. Das Chloroform wurde darauf verdunstet und das noch gewonnene Disulfoxyäthan zu der Hauptmenge gefügt.

$C_{16}H_{18}S_2Cl_4$. Mol.-Gew. 416.

Gefunden:

Disulfoxyäthan

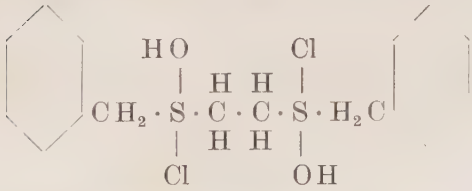
0,1680 g durch Verkochen gebildet
0,0624 g aus dem Chloroform noch gewonnen
0,2304 g Gesamtmenge

$AgCl = 0{,}4287$ g

0,2304 g Disulfoxyäthan entsprechen 0,3132 g Tetrachlorid. Bezogen auf Tetrachlorid wurde für Cl

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,14 %.	Cl = 33,86 %.

Dibenzyldithioäthandioxydichlorid.



Dibenzyldisulfoxyäthan wurde in wenig Petroläther suspendiert, auf 0° abgekühlt und durch Eiswasser gekühltes Salzsäuregas trocken eingeleitet. Nach kurzer Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich als sehr unbeständig erwies und an der Luft stark rauchte. Er wurde rasch abgesaugt, abgepreßt und zwecks Analysierens sofort in ein Wägeröhrchen gebracht.

$C_{16}H_{20}O_2S_2Cl_2$. Mol.-Gew. 379.

Cl, S: Sbst. 0,1244 g
$AgCl$ = 0,0920 g
$BaSO_4$ = 0,1558 g.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 18,71 %	Cl = 18,28 %
S = 16,88 %	S = 17,16 %.

Nitroderivate.

Eine weitere Versuchsreihe bildeten sodann Untersuchungen darüber, wie sich aromatische Sulfide und Sulfoxyde, die im Kern Nitrogruppen haben, gegen Brom oder Bromwasserstoff verhalten. Als Ausgangsmaterialien dienten teils bekannte, teils neu dargestellte Sulfide und Sulfoxyde.

Zunächst wurden o- und p-Nitrothiophenolbenzyläther, sowie die zugehörigen Sulfoxyde, deren Darstellungsmethoden von Schick[1] und Kulenkampff[2] bereits angegeben worden sind, dem Einfluß von Brom oder Bromwasserstoff unterworfen. Hier zeigte es sich, daß o-Nitrothiophenolbenzyläther vollständig unangegriffen blieb, während der p-Nitrothiophenolbenzyläther durch Spaltung des Moleküls in das p-Dinitrodiphenyldisulfid umgewandelt wurde. Die Sulfoxyde der o- und p-Nitrothiophenolbenzyläther erlitten durch Bromwasserstoff keinerlei Veränderung.

Sodann wurde der Dinitrothiophenolbenzyläther auf sein Verhalten gegen Brom untersucht. Hierbei gelangte man zu einem Stoff, der das Brom am Kern substituiert enthielt, während das Dinitrophenylbenzylsulfoxyd durch Bromwasserstoff wieder gar nicht verändert wurde. Bei dieser Gelegenheit wurde nicht unterlassen, auch das zugehörige Sulfon darzustellen und zu beschreiben.

[1] [2] Dissertation. Freiburg 1906.

Ferner wurde auch in das Dinitrothiophenol anstatt der Benzylgruppe eine Methylgruppe eingeführt. Der so erhaltene Methyläther[1] wurde der Oxydation mit Chromsäure zum Sulfoxyd und Sulfon unterworfen und darauf Methyläther und Sulfoxyd dem Einfluß von Brom oder Bromwasserstoff ausgesetzt. Beide Substanzen blieben vollkommen unangegriffen.

Zum Schluß wurde aus o-Nitrothiophenol durch Einwirkung von Äthylenbromid und alkoholischer Kalilauge o-Dinitrodiphenyldithioäthan dargestellt. Diese Verbindung erlitt durch Brom keinerlei Veränderung. Ebenso wurde das o-Dinitrodiphenyldisulfoxyäthan, das wie das zugehörige Disulfonäthan durch Oxydation mit Chromsäure gewonnen wurde, von Bromwasserstoffgas gar nicht angegriffen.

Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß aromatische Schwefelverbindungen, die eine NO_2-Gruppe, sei es nun in o- oder in p-Stellung, im Kern enthalten, in keinem Falle eine Anlagerung von Halogen an den Schwefel gestatten. Dasselbe Verhalten, vielleicht in verstärktem Maße zeigen die Sulfide, die mehrere NO_2-Gruppen aufweisen. Ebenso bleiben Sulfoxyde von Nitroverbindungen durch Halogenwasserstoffsäuren vollständig unangegriffen.

Es sind wohl die sauren Eigenschaften der NO_2-Gruppen, die eine Anlagerung des Halogens an den Schwefel verhindern. Entweder bleibt, wie wir gesehen haben, der Stoff unverändert, oder das Molekül wird zertrümmert oder das Halogen geht an den Kern.

Vorstehende Überlegungen finden willkommene Bestätigung in den weiteren Versuchen, die am Schlusse dieser Arbeit beschrieben werden sollen. Es wurde nämlich das o-Dinitrodiphenyldithioäthan durch Zinn und konzentrierte Salzsäure zu o-Diamidodiphenyldithio-

[1] Ber. 18, 331.

äthan reduziert und diese Base durch die Diacetyl- und Dibenzoylverbindung näher charakterisiert. Jetzt zeigte es sich, daß die Behinderung, nachdem die NO_2-Gruppe durch die NH_2-Gruppe ersetzt war, verschwunden war. Denn es gelang, das o-Diacetamidodiphenyldithioäthan in das Tetrabromid

$$C_2H_3O \cdot NHC_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_4NH \cdot C_2H_3O$$

zu verwandeln. Daraus ließ sich durch Schütteln mit Wasser das Disulfoxyäthan und aus diesem durch Bromwasserstoff wieder das Tetrabromid herstellen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Brom auf o-Nitrothiophenolbenzyläther.

Auf 0,3 g o-Nitrothiophenolbenzyläther, die in wenig Chloroform suspendiert und durch eine Kältemischung gut gekühlt sind, wird die berechnete Menge Brom langsam zugegeben. Nach ungefähr 2 Stunden ist eine gelbe Substanz in langen Nadeln auskristallisiert, die sich durch den Schmelzpunkt 83° als unverändertes o-Nitrophenylbenzylsulfid erweist.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf o-Nitrophenylbenzylsulfoxyd.

Eine kleine Menge o-Nitrophenylbenzylsulfoxyd wird in Chloroform suspendiert und in Eis gestellt. Das Sulfoxyd ist in Chloroform zum Teil löslich. In diese Lösung wird ein kräftiger, trockener, bromfreier Strom Bromwasserstoffgas eingeleitet. Nach längerem Einleiten vermehrte sich das Ungelöste nicht, noch ging es ganz in Lösung. Der Rückstand und der nach dem Ver-

dunsten des Chloroforms bleibende Rückstand wurde durch den Schmelzpunkt 152° als unverändertes o-Nitrophenylbenzylsulfoxyd identifiziert.

Nach Schick[1] schmilzt das o-Nitrophenylbenzylsulfoxyd bei 152°.

Einwirkung von Brom auf p-Nitrothiophenolbenzyläther. p-Dinitrodiphenyldisulfid.

0,5 g p-Nitrothiophenolbenzyläther werden in wenig Chloroform suspendiert und in der Kälte langsam mit 0,14 ccm Brom versetzt. Das Ganze bleibt in Eis stehen. Nach 2 Stunden hat sich ein hellgelber Niederschlag kristallisiert abgeschieden, der nach dem Reinigen und Umkristallisieren aus Eisessig weiße, halogenfreie Nadeln vom Schmelzpunkt 182° darstellt. Durch Analyse und Schmelzpunkt wurde dieser Stoff als p-Dinitrodiphenyldisulfid[2] identifiziert.

$C_{12}H_8O_4N_2S_2$. Mol.-Gew. 308.

Sbst.: 0,1558 g N = 12,8 ccm b = 734 mm t = 15°

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,1 %.	N = 9,24 %.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf p-Nitrophenylbenzylsulfoxyd.

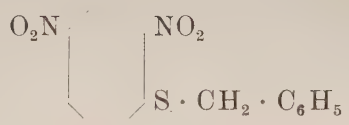
Das p-Nitrophenylbenzylsulfoxyd wurde nach den Angaben von Kulenkampff[3] dargestellt. Schmelzpunkt 164°. Eine kleine Menge wurde darauf analog dem beim o-Nitrophenylbenzylsulfoxyd geschilderten Verfahren mit Bromwasserstoff behandelt. Es wurde ebenfalls wieder unverändertes Sulfoxyd erhalten vom Schmelzpunkt 164°.

[1] Dissertation Freiburg. 1906.

[2] Ber. 18, 331.

[3] Dissertation Freiburg. 1906.

Darstellung von Dinitrophenylbenzylsulfid.



Eine Darstellungsmethode dieses Benzyläthers findet sich in einer Arbeit von Willgerodt,[1] der dabei von dem Dinitrophenylmerkaptan ausgeht.

Im Nachfolgenden soll ein anderer einfacher Weg zur Darstellung des Dinitrothiophenolbenzyläthers angegeben werden.

Fromm und Wittmann[2] haben nämlich gezeigt, daß man mittels alkoholischer Kalilauge in Gegenwart von Benzylchlorid das p-Dinitrodiphenyldisulfid spalten kann und daß man hierbei das p-Nitrophenylbenzylsulfid bekommt. In analoger Weise wurde nun versucht, durch Spaltung des Tetranitrodiphenyldisulfids zu dem Dinitrophenylbenzylsulfid zu gelangen.

Der Versuch hatte den gewünschten Erfolg.

Das erforderliche Tetranitrodiphenyldisulfid wurde auf folgende Weise dargestellt:

40,5 g Dinitrochlorbenzol wurden in 100 ccm Alkohol gelöst. Dazu wurde eine konz. Natriumdisulfidlösung, dargestellt durch Lösen von 16,8 g Natriumsulfid in wenig Wasser und Kochen mit 3,2 g Schwefel, in kleinen Portionen zugegeben. Es tritt sofort unter Aufspritzen und Auftreten einer braunroten Farbe eine heftige Reaktion ein. Man gibt bei Weglassung der Flamme erst beim Verschwinden der braunroten Farbe weiter Natriumdisulfid zu. Wenn alles eingetragen ist, hat sich ein dicker, gelbbrauner Kristallbrei gebildet,

[1] Ber. 18, 331 (1885).

[2] Ber. 41, 2264 (1908).

und man tut gut, noch 50 ccm Alkohol zuzugeben und ungefähr eine halbe Stunde zu kochen. Nach dem Erkalten nutscht man das gebildete Disulfid ab und wäscht zur Befreiung von Verunreinigungen gründlich mit Wasser und darauf mit Alkohol nach. Das Tetranitrodiphenyldisulfid ist in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Aus heißem Nitrobenzol erhält man gelbe Nadeln, die bei 280° verpuffen.

$C_{12}H_6O_8N_4S_2$. Mol.-Gew. 398.

N: Sbst. 0,2225 g

N = 28 ccm b = 743 mm t = 16°

S: Sbst. 0,1603 g

$BaSO_4$ = 0,1869 g

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,07 %	N = 14,28 %
S = 16,08 %.	S = 16,01 %.

Die Spaltung von Tetranitrodiphenyldisulfid mit alkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Benzylchlorid wird nun in folgender Weise ausgeführt:

10 g Tetranitrodiphenyldisulfid werden in einem Rundkolben mit 20 g Benzylchlorid übergossen und mit 400 ccm Alkohol aufgenommen. Darauf werden bei gelinder Erwärmung am Rückflußkühler 7 g Ätzkali in alkoholischer Lösung in kleinen Portionen zugegeben. Nach völligem Eintragen wird das Ganze noch 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich der Benzyläther als hellbrauner Kristallbrei ab. Dieser wird abgenutscht, mit Wasser und kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet. Aus Alkohol oder Chloroform und Ligroin umkristallisiert wurden hellgelbe, balkenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 128° erhalten.

Nach Willgerodt schmilzt der Dinitrothiophenolbenzyläther bei 128°.

$C_{13}H_{10}O_4N_2S$. Mol.-Gew. 290.

N: Sbst. 0,1816 g

N = 16,2 ccm t = 22° b = 736 mm

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,65 %.	N = 9,73 %.

Einwirkung von Brom auf Dinitrophenylbenzylsulfid. Monobromdinitrophenylbenzylsulfid.

$(NO_2)_2C_6H_2(Br)SCH_2C_6H_5$

0,6 g reines Dinitrophenylbenzylsulfid, in sehr wenig Chloroform suspendiert, werden unter guter Kühlung langsam mit 0,2 ccm Brom versetzt. Sofort entwickelt sich Bromwasserstoff und alles geht klar in Lösung. Alsbald beginnt eine lebhafte Kristallisation. Es werden so lange, breite, gelbe Nadeln erhalten, die nach dem Absaugen und Trocknen auf einem Tonteller den Schmelzpunkt 104° zeigen. Die Verbindung zersetzt sich beim Schmelzen. Im übrigen erwies sie sich aber als beständig. Sie verändert sich durch Liegen an der Luft nicht.

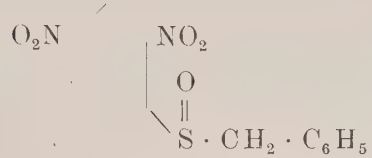
$C_{13}H_9O_4N_2SBr$. Mol.-Gew. 369.

Br, S: Sbst. 0,1166 g

$AgBr$ = 0,0598 g $BaSO_4$ = 0,0770 g.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 21,67 %	Br = 21,83 %.
S = 8,66 %.	S = 9,05 %.

Dinitrophenylbenzylsulfoxyd.



Bei der Oxydation des Dinitrophenylbenzylsulfids zum Sulfoxyd wurde mit Erfolg die Methode von Hinsberg[1] angewandt.

0,5 g ganz reines Dinitrophenylbenzylsulfid werden in einem Erlenmeyerkölbchen in nicht zu wenig Eisessig suspendiert und darauf mit wenig mehr als der berechneten Menge 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Das Reaktionsgemisch bleibt nun bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen. Man kann beobachten, wie das Dinitrophenylbenzylsulfid allmählich in Lösung geht und aus der vollständig klaren Lösung hierauf das Sulfoxyd in schön ausgebildeten gelben Nadeln sehr rein auskristallisiert. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser und kaltem Alkohol ausgewaschen und hierauf aus Eisessig umkristallisiert. Es werden lange, dicke strohgelbe Nadeln erhalten, die bei 144° schmelzen und sich darauf unter plötzlicher, starker Verpuffung zersetzen.

$C_{13}H_{10}O_5N_2S$. Mol.-Gew. 306.

C, H: Sbst. 0,1440 g

$CO_2 = 0{,}2714$ g $\quad H_2O = 0{,}0448$ g.

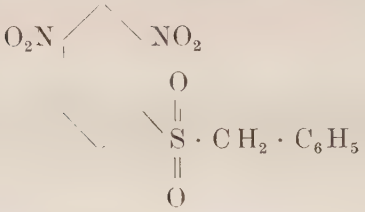
Berechnet:	Gefunden:
C = 50,98 %	C = 51,4 %
H = 3,27 %	H = 3,46 %.

[1] Ber. **42**, 1278 (1909).

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dinitrophenylbenzylsulfoxyd.

Auch bei diesem Versuch tritt ebenso wie beim o- und p-Nitrophenylbenzylsulfoxyd keine Reaktion ein. Es wird unverändertes Sulfoxyd vom Schmelzpunkt 144° zurückerhalten.

Dinitrophenylbenzylsulfon.



Eine kleine Menge Dinitrophenylbenzylsulfid wird in wenig Eisessig gelöst und durch Eintragen von Chromsäure oxydiert. Es erübrigt sich hier, genau die nötige Menge des Oxydationsmittels zu berechnen, da sich das Ende der Reaktion sehr leicht erkennen läßt. Man trägt in der Wärme so lange wässerige, mit Eisessig versetzte Chromsäurelösung ein, bis die anfänglich aufgetretene grüne Farbe in deutlich rotbraun übergegangen ist. Darauf erhitzt man kurze Zeit und filtriert von Verunreinigungen durch ein Faltenfilter in Eiswasser, aus dem das Sulfon als grüngelber, kristallinischer Niederschlag ausfällt. Aus verdünntem Eisessig schießen hellgrüne Blättchen an, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen.

Das Sulfon läßt sich auch durch Oxydation des Sulfoxyds herstellen.

$C_{13}H_{10}O_6N_2S$. Mol.-Gew. 322.

C, H: Sbst. 0,1303 g

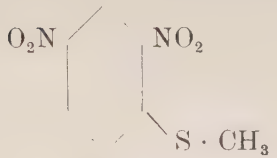
$CO_2 = 0{,}2316$ g $\quad H_2O = 0{,}0374$ g

N: Sbst. 0,1730 g

N = 14 ccm t = 23° b = 736 mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 48,44 %	C = 48,49 %
H = 3,1 %	H = 3,21 %
N = 8,69 %.	N = 8,77 %.

Dinitrophenylmethylsulfid
(Dinitrothioanisol).



10 g Dinitrophenylmerkaptan (dargestellt aus Dinitrochlorbenzol und KSH) werden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler in 60 ccm Holzgeist gelöst und nach dem Abkühlen mit 10 g Jodmethyl versetzt. Darauf läßt man zu dieser Mischung durch einen Tropftrichter eine Lösung von 3 g metallischem Natrium in 40 ccm Methylalkohol langsam zutropfen, wobei man gelinde zu erwärmen beginnt. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Methyläther neben Jodnatrium in Form kleiner gelber Nadeln in größerer Menge ab. Sobald sich die Abscheidung nicht mehr vermehrt, filtriert man heiß ab und beobachtet darauf in der Mutterlauge beim Abkühlen noch eine reichliche Kristallisation. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird der Methyläther aus einer Mischung von Alkohol und Eisessig umkristallisert. Schmelzpunkt 126°.

$C_7H_6O_4N_2S$. Mol.-Gew. 214.

N: Sbst. 0,1462 g

N = 17,9 ccm t = 26° b = 744 mm

S: Sbst. 0,1504 g $BaSO_4$ = 0,1652 g.

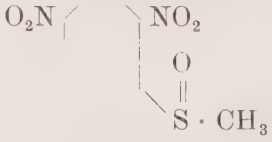
Berechnet:	Gefunden:
N = 13,08 %	N = 13,22 %
S = 14,95 %.	S = 15,06 %.

Einwirkung von Brom auf Dinitrophenylmethylsulfid.

0,4 g Dinitrothioanisol werden in einem trockenen Reagenzglase in wenig Chloroform suspendiert und auf 0° abgekühlt. Hierzu werden 0,15 ccm Brom tropfenweise zugegeben. Auch nach längerem Stehen fällt kein Niederschlag aus. Die rotgefärbte Chloroformlösung wird jetzt mit Wasser durchgeschüttelt, darauf vom Wasser getrennt und verdunstet. Der Rückstand wird nun einesteils aus Eisessig umkristallisiert und zeigt den Schmelzpunkt 126°, andernteils wieder mit Wasser behandelt und verkocht, wobei fast alles in Lösung geht. Beim Abkühlen gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 126°.

Das Dinitrophenylmethylsulfid wurde somit unverändert zurückerhalten.

Dinitrophenylmethylsulfoxyd.



Dieser Stoff wurde nach zwei Methoden dargestellt.

a) mit Chromsäure:

0,6 g Dinitrothioanisol werden in Eisessig gelöst. In die heiße Lösung gibt man darauf 0,4 g Chromsäure

und erwärmt, nachdem die sofort auftretende lebhafte Reaktion nachgelassen hat, noch einige Zeit. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein gelb gefärbtes Produkt kristallinisch aus, das aus verdünntem Eisessig in Form schön goldglänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 159° kristallisiert.

b) mit Wasserstoffsuperoxyd:

0,5 g Methyläther werden in Eisessig suspendiert und mit 30 % igem Wasserstoffsuperoxyd in geringem Überschuß versetzt. Darauf überläßt man das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Nach 24 Stunden ist alles klar in Lösung gegangen und bei weiterem Stehen das Dinitrophenylmethylsulfoxyd in dünnen, gelben Nadeln auskristallisiert. Die Kristalle sammelt man auf einem Filter und befreit sie von etwa mitgebildetem Sulfon und unverändertem Methylsulfid durch Umkristallisieren aus stark verdünntem Eisessig. Schmelzpunkt 159°.

$C_7H_6O_5N_2S$. Mol.-Gew. 230.

C, H: Sbst. 0,0868 g

CO_2 = 0,1166 g H_2O = 0,0212 g.

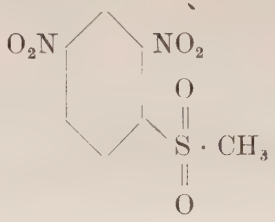
Berechnet:	Gefunden:
C = 36,52 %	C = 36,64 %
H = 2,6 %.	H = 2,73 %.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dinitrophenylmethylsulfoxyd.

In eine kleine Menge Dinitrophenylmethylsulfoxyd, die in wenig Chloroform unter guter Kühlung suspendiert ist, wird gasförmiger Bromwasserstoff trocken eingeleitet. Auch bei längerem Einleiten geht nichts in

Lösung. Aus dem Chloroform wird unverändertes, halogenfreies Sulfoxyd vom Schmelzpunkt 159° zurückerhalten.

Dinitrophenylmethylsulfon.



Einige Gramm Dinitrophenylmethylsulfid werden in Eisessig gelöst, worauf zu der erwärmten Lösung, ohne sie durch eine Flamme weiter zu erhitzen, Chromsäure gegeben wird. Das Reaktionsgemisch gerät sogleich in lebhaftes Sieden. Man fügt langsam so viel Chromsäure zu, bis die Lösung eine deutlich rötliche Färbung angenommen hat. Beim Einstellen in Eiswasser und Einwerfen kleiner Eisstückchen scheidet sich das Sulfon kristallinisch ab. Aus Eisessig erhält man schwach hellgrüne, fast weiße nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 184°, wobei Zersetzung eintritt.

$C_7H_6O_6N_2S$. Mol.-Gew. 246.

C, H: Sbst. 0,1426 g

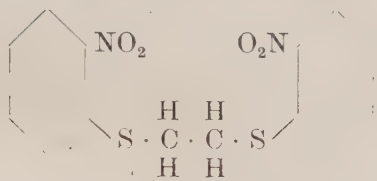
CO_2 = 0,1798 g H_2O = 0,0302 g

N: Sbst. 0,1668 g

N = 17,8 ccm t = 26° b = 744 mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 34,14%	C = 34,38%
H = 2,43%	H = 2,35%
N = 11,38%	N = 11,52%.

o-Dinitrodiphenyldithioäthan.



Das zu diesem Versuch nötige o-Nitrothiophenol wurde nach den Angaben von Schick[1] dargestellt.

15 g feuchtes o-Nitrothiophenol werden in 150 ccm Alkohol suspendiert, dazu 10 g Äthylenbromid gegeben und in einem geräumigen Kolben am Rückflußkühler über freier Flamme erhitzt. Hierzu läßt man durch einen Tropftrichter alkoholische Kalilauge langsam zufließen. Beim Einfallen des Alkalitropfens tritt sofort die charakteristische rotbraune Farbe des Merkaptids auf, die jedoch wieder rasch verschwindet. Sobald der Alkalitropfen keine dunkelrote Farbe mehr erzeugt, das Reaktionsgemisch vielmehr eine hellrote Färbung angenommen hat, ist die Umsetzung zu Ende. Nach nochmaligem kurzen Aufkochen läßt man erkalten. Das Dinitrodiphenyldithioäthan hat sich zum größtenteil mit Bromkalium bereits in der Wärme abgeschieden. Der Rest scheidet sich beim Erkalten aus. Man nutscht ab und entfernt das Bromkalium durch gründliches Nachwaschen mit Wasser. Das Dithioäthan ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Aus Nitrobenzol erhält man durch Fällen mit Alkohol gelbe, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 207 °.

$C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$. Mol.-Gew. 336.

C, H: Sbst. 0,1286 g

CO_2 = 0,2354 g H_2O = 0,0438 g

N: Sbst. 0,1392 g

N = 10,9 ccm t = 23 ° b = 737 mm.

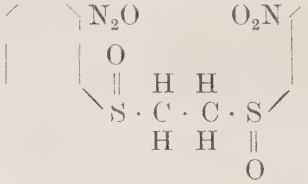
[1] Dissertation Freiburg. 1906.

Berechnet:	Gefunden:
C = 50,00 %	C = 49,92 %
H = 3,57 %	H = 3,78 %
N = 8,33 %.	N = 8,50 %.

Einwirkung von Brom auf o-Dinitrodiphenyldithioäthan.

Auch bei diesem Versuch gelang es nicht, eine am Schwefel bromierte Verbindung herzustellen. Bei Einhaltung der schon des öfteren beschriebenen Versuchsanordnung wurde das o-Dinitrodiphenyldithioäthan aus Chloroform wieder unverändert mit dem Schmelzpunkt 207° zurückerhalten.

o-Dinitrodiphenyldisulfoxyäthan.



2 g o-Dinitrodiphenyldithioäthan werden in Eisessig suspendiert und erwärmt. Dazu werden 1,6 g Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, langsam zugegeben. Das Gemisch gerät sogleich in lebhaftes Sieden. Beim Nachlassen der Reaktion wird noch kurze Zeit im Sieden erhalten. Von geringen Verunreinigungen wird jetzt durch ein Faltenfilter abfiltriert und das durch Eis gekühlte Filtrat darauf mit viel Wasser versetzt. Sobald man mit einem Glasstabe die Gefäßwandungen reibt, scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 145° darstellt.

$C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$. Mol.-Gew. 368.

C, H: Sbst. 0,1364 g

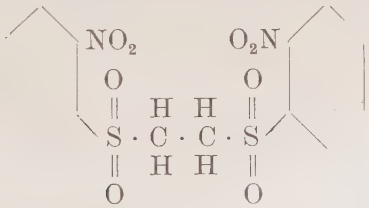
$CO_2 = 0{,}2298$ g $\quad H_2O = 0{,}0410$ g.

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,65 %	C = 45,96 %
H = 3,26 %.	H = 3,34 %.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf o-Dinitrodiphenyldisulfoxyäthan.

Das Bromwasserstoffgas brachte auch hier auf das in Chloroform suspendierte und gut gekühlte Disulfoxyäthan keinerlei Veränderung hervor. Man erhielt den Stoff wieder unverändert mit dem Schmelzpunkt 145°.

o- Dinitrodiphenyldisulfonäthan.



2 g o-Dinitrodiphenyldithioäthan werden in 20 ccm Eisessig suspendiert und erhitzt. Dazu wird in kleinen Portionen Chromsäure, die in Eisessig gelöst ist, heiß zugegeben. Sofort findet eine heftige Reaktion statt, die man durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser mäßigen kann. Beim Nachlassen der Reaktion führt man mit dem Zugeben von Chromsäure, später unter Erhitzen, fort, bis die anfänglich aufgetretene grüne Farbe in deutlich rotbraun übergegangen ist. Sobald dies der Fall zeigen sich nur noch Spuren von Ungelöstem. Von diesem filtriert man durch ein Faltenfilter

in Eiswasser und kühlt außerdem mit Eis. Bei kräftigem Umschütteln hat sich nach einiger Zeit das Disulfonäthan kristallinisch abgeschieden, das nach dem Umkristallisieren aus 75%igem Eisessig schwach hellgrüne, fast weiße, glitzernde zugespitzte Prismen darstellt. Es schmilzt bei 164° unter Zersetzung.

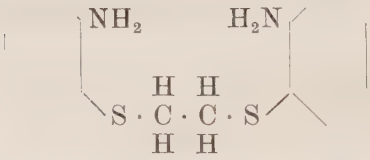
$C_{14}H_{12}O_8N_2S_2$. Mol.-Gew. 400.

C, H: Sbst. 0,1532 g

CO_2 = 0,2352 g H_2O = 0,0438 g.

Berechnet:	Gefunden:
C = 42,00%	C = 41,87%
H = 3,00%.	H = 3,17%.

o-Diamidodiphenyldithioäthan.



5 g o-Dinitrodiphenyldithioäthan werden in einem Erlenmeyerkolben mit 70 g konz. Salzsäure übergossen. Zu diesem Gemenge werden bei gelinder Erwärmung nach und nach 25 g fein granuliertes Zinn gegeben. Der Beginn der Reduktion macht sich einesteils durch das Auftreten eines widerlichen Geruches, andernteils dadurch, daß der Stoff immer mehr in Lösung geht, bemerkbar. Nachdem man zweckmäßig etwas Eisessig zugesetzt hat, ist nach ungefähr 1stündigem Erwärmen alles klar in Lösung gegangen. Die Lösung selbst hat eine helle, grünliche Farbe angenommen. Man filtriert jetzt von oben aufschwimmendem Zinn heiß ab. Beim Erkalten scheidet sich im Filtrat das Zinnchlorürdoppelsalz weiß ab, das durch Einstellen des Gefäßes in Eis

vollständig zum Ausfallen gebracht wird. Durch Behandeln dieses Salzes mit warmer Natronlauge erhält man die freie Base in schmutzig grauem Zustand. Nach einmaligem Auskochen mit Alkohol erhält man sie durch Fällen mit Wasser in Gestalt weißer Flocken. Aus Alkohol kristallisiert das Diamin in schneeweißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 74°. Die Base ist sehr beständig.

$C_{14}H_{16}N_2S_2$. Mol.-Gew. 276.

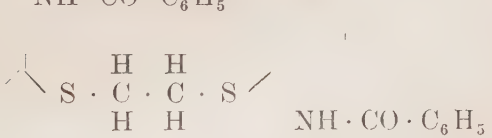
N: Sbst. 0,1522 g

N = 14 ccm t = 23° b = 742 mm

S: Sbst. 0,1284 g $BaSO_4$ = 0,2180 g.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,15 %	N = 10,06 %
S = 23,19 %.	S = 23,26 %.

o-Dibenzamidodiphenyldithioäthan.



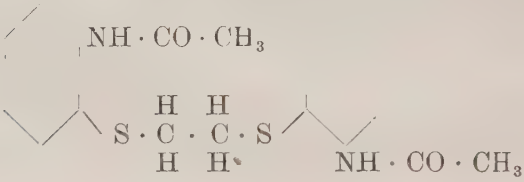
2 g Diamin werden in starker Natronlauge suspendiert und in einer Stöpselflasche tüchtig mit Benzoylchlorid durchgeschüttelt. Wenn der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, hat sich das Dibenzoat in zusammengeballten, weißen Flocken abgeschieden. Aus Alkohol oder Eisessig werden feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 153° erhalten.

$C_{28}H_{24}O_2N_2S_2$. Mol.-Gew. 484.

S: Sbst. 0,1262 g $BaSO_4$ = 0,1238 g.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13,22 %.	S = 13,45 %.

o-Diacetamidodiphenyldithioäthan.



5 g frisch dargestelltes Diamin werden mit Essigsäureanhydrid aufgenommen. Die Base geht schon bei ganz geringer Erwärmung beim Umschütteln rasch in Lösung. Nach dem Verkochen des überschüssigen Anhydrids mit Wasser scheidet sich die Diacetylverbindung beim Abkühlen in Form weißer Nadeln in reichlicher Menge ab. Aus viel Alkohol erhält man seidenglänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 194—195°.

Versuche, aus dem Diacetat mit Hilfe wasserentziehender Mittel (konz. Schwefelsäure, festes Ätzkali) Wasser abzuspalten, schlugen fehl. Der Stoff wurde unverändert zurückerhalten.

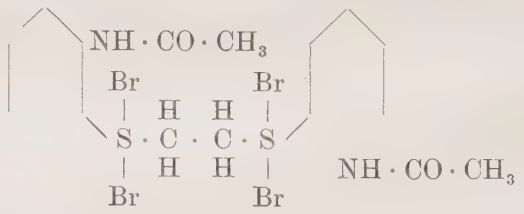
$C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$. Mol.-Gew. 360.

N: Sbst. 0,0999 g

N = 7,3 ccm t = 24° b = 740 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,78 %.	N = 7,93 %.

o-Diacetamidodiphenyldithioäthantetrabromid.



0,5 g o-Diacetamidodiphenyldithioäthan werden in 10 ccm Chloroform gelöst und in eine Kältemischung ge-

stellt. Dazu werden 0,2 ccm Brom, die ebenfalls in Chloroform gelöst sind, tropfenweise zugegeben. Sofort fällt das Tetrabromid in orangefarbigen, körnigen Kristallen aus, die scharf abgesaugt, auf einen Tonteller gestrichen und getrocknet den Schmelzpunkt 60—61° zeigen. Das Tetrabromid ist sehr unbeständig und geht bei kurzem Liegen an der Luft in ein schmieriges Produkt über.

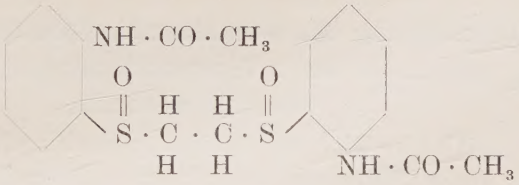
$C_{18}H_{20}O_2N_2S_2Br_4$. Mol.-Gew. 680.

Br, S: Sbst. 0,1146 g

$AgBr = 0{,}1286$ g $\quad BaSO_4 = 0{,}0772$ g.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 47,05 %	Br = 47,75 %
S = 9,41 %.	S = 9,25 %.

o-Diacetamidodiphenyldisulfoxyäthan.



2 Darstellungsmethoden:

a) nach Hinsberg:

1 g o-Diacetamidodiphenyldithioäthan, das in wenig Eisessig suspendiert ist, wird mit etwas mehr als der berechneten Menge von 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Nach etwa 20 Stunden hat sich eine vollständig klare Lösung gebildet, aus der bei weiterem Stehen das Disulfoxyäthan in schönen, weißen Nadeln auskristallisiert. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 75 %igem Eisessig erhält man den Stoff rein vom Schmelzpunkt 214°.

b) aus dem Tetrabromid:

Eine Probe frisch dargestelltes und auf einem Tonteller gut abgepresstes o-Diacetamidodiphenyldithio-

äthantetrabromid wird mit wenig Wasser aufgenommen. Schon in der Kälte beginnt sich das Tetrabromid zu entfärben. Bei ganz geringem Erwärmen (bei zu starker Erwärmung wird das Produkt leicht schmierig) und tüchtigem Umschütteln erhält man einen weißen Stoff mit einem Stich ins Violette, der nach dem Umkristallisieren aus Eisessig weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 214° bildet.

$C_{18}H_{20}O_4N_2S_2$. Mol.-Gew. 392.

C, H: Sbst. 0,1428 g

$CO_2 = 0{,}2889$ g $\quad H_2O = 0{,}0676$ g.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,1 %	C = 55,18 %
H = 5,1 %.	H = 5,26 %.

Überführung des o-Diacetamidodiphenyldisulfoxyäthans in das o-Diacetamidodiphenyldithioäthantetrabromid.

0,5 g o-Diacetamidodiphenyldisulfoxyäthan wurden in wenig Chloroform suspendiert und durch eine Kältemischung stark abgekühlt. In diese Lösung wurde ein kräftiger Strom Bromwasserstoffgas eingeleitet. Nach kurzer Einwirkung des Bromwasserstoffes ging alles Disulfoxyäthan klar in Lösung, und nach einiger Zeit war das Tetrabromid als gelber Niederschlag vom Schmelzpunkt 60—61° ausgefallen.

Vorliegende Arbeit wurde in der damaligen philosophischen, jetzt naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br. 1909 begonnen und im Wintersemester 1910/11 vollendet. Herrn Professor Dr. Fromm, auf dessen Veranlassung die Arbeit unternommen wurde, sei für seine liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat die Versicherung meiner aufrichtigen Dankbarkeit dargebracht.

Herrn Professor Dr. Gattermann bin ich für sein Wohlwollen, welches er meiner Arbeit jederzeit entgegenbrachte, zu großem Dank verpflichtet.